Über das

m-Tolyl-α-γ-diketohydrinden

und seine Derivate.

Über das

Cyan-m-methylbenzylidenphtalid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität zu Rostock

vorgelegt

von

Eduard Braun

aus Goldap.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0004

Einleitung.

Zu dem Diketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2,$$

beziehungsweise seinen Derivaten ist man auf verschiedenen Wegen gelangt.

Am eigenartigsten ist folgendes Verfahren, welches Zincke zur Gewinnung des Dibromdiketohydrindens, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CBr_2$ benutzt hat.

Das Bromoxy-α-naphtochinon,

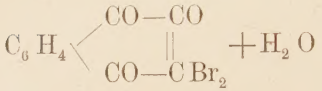
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-C(OH)\\ \|\\CO-CBr\end{matrix},$$

liefert beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung das Dibromtriketohydronaphtalin

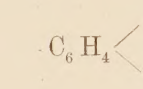
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\ \|\\CO-CBr_2\end{matrix}.$$

Lässt man auf diesen Körper Alkalien einwirken, so geht er in eine Oxysäure über. Der eine sechsgliedrige Ring wird nämlich unter Aufnahme von einem Molekül

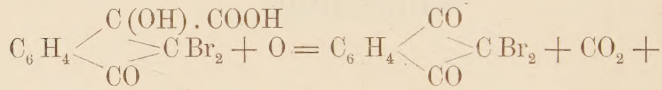
Wasser zuerst gespalten und schliesst sich alsdann zu einem fünfgliedrigen. So entsteht aus



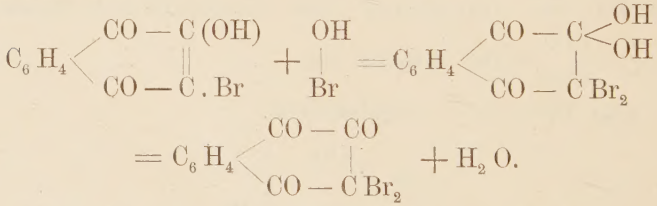
die Dibromoxyindencarbonsäure[1]



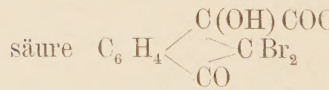
Die Einwirkung oxydierender Agentien auf diese Säure verläuft ähnlich wie bei der Diphenylenglycolsäure und führt zu dem Dibromdiketohydrinden:



Einfach und interessant gestaltet sich die Darstellung derselben Verbindung, wenn man auf Bromoxy-α-naphtochinon in einer Lösung von kohlensaurem Natron Brom einwirken lässt.[2] Zincke erklärt den Verlauf der Reaktion durch die Annahme, dass zunächst eine Addition von unterbromiger Säure im Sinne folgender Gleichung stattfindet:



Das auf diese Weise entstandene Dibromtriketohydronaphtalin geht — wie oben beschrieben — unter dem Einfluss des vorhandenen Alkalicarbonats in die Oxycarbonsäure



über, welche ihrerseits durch

---

[1] Ber. 29, 3216.

[2] Ber. 20, 4216; 21, 2379.

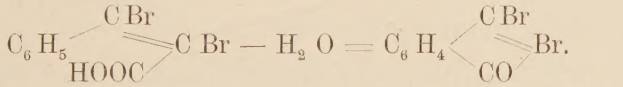
die überschüssige unterbromige Säure zu dem Dibromdiketohydrinden oxydiert wird.

In gleicher Weise entsteht auch das Dichlor- und das Chlorbromdiketohydrinden.

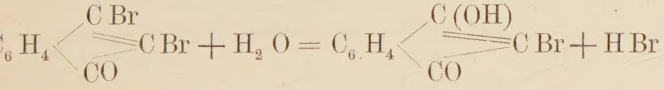
Eine zweite Bildungsweise ist von W. Roser aufgefunden worden.

Er beobachtete, dass Carbonsäuren des Benzols vom Typus der Zimmtsäure, d. h. die aromatischen Säuren, deren Carboxyl die β-Stellung zum Benzolrest einnimmt, ihr Hydroxyl zur Wasserbildung und gleichzeitiger innerer Kondensation abgeben können.[1])

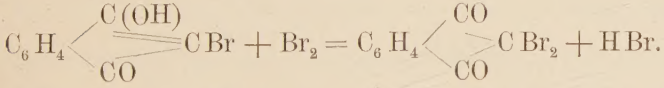
So lieferte die β-Dibromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 100°[2] durch Einwirkung von Schwefelsäure das Dibromindon:[3]



Durch Behandeln desselben mit Natronlauge und Einwirkung von Brom auf das entstandene Bromoxyindon erhält man das Dibromdiketohydrinden:[4]



und



Auf analoge Weise hat er das Dichlor- und das Chlorbromdiketohydrinden erhalten.

Zu einer dritten Entstehungsweise[5], und zwar auch des Dikehydrindens, gelangte W. Wislicenus bei der

[1] Ber. 20, 1273.
[2] Ber. 20, 1576.
[3] Annal. 247, 140.
[4] Annal. 247, 150.
[5] Annal. 246, 347.

Untersuchung über die Einwirkung von Phtalsäureester auf Essigsäureester.

Reagieren diese Substanzen bei Gegenwart von Natriumalkoholat auf einander, so entsteht die Natrium-Verbindung des Diketohydrinden-β-carbonsäureesters. Nach Massgabe ähnlicher Umsetzungen hätte man als Reaktionsprodukt die Natriumverbindung des Benzoylessig-o-carbonsäurediäthylesters erwarten können, die sich durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Alkohol von dem thatsächlich entstandenen Ester unterscheidet:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} + CH_3CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO-CHNa-CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} + 2\,C_2H_5OH.$$

Wahrscheinlich wird diese Verbindung auch zunächst gebildet, geht dann aber, indem ihr ein Molekül Alkohol entzogen wird, in den Natriumdiketohydrinden-β-carbonsäureester über:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-CHNa-CO_2C_2H_5\\CO\,O\,C_2H_5\end{cases} - C_2H_5OH$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}CNa\,.\,COO\,C_2H_5.$$

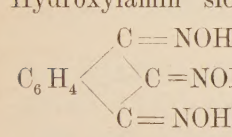
Durch verdünnte Schwefelsäure wird aus der Natrium-Verbindung der freie Ester als ein Öl abgeschieden, das nach kurzer Zeit zu feinen gelben Nadeln erstarrt und bei 75—78° unter allmählicher Zersetzung schmilzt.

Der freie Ester ist im Gegensatz zu der Natrium-Verbindung sehr unbeständig; schon bei den Versuchen, ihn umzukrystallisieren oder ihn mit Alkalien oder Säuren zu verseifen, zerfällt er in Kohlensäure, Alkohol und α-γ-Diketohydrinden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHCO_2C_2H_5 + HOH$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Das Diketohydrinden bildet mit Phenylhydrazin ein Mono- und Dihydrazon, mit Hydroxylamin ein Dioxim, die auf den üblichen Wegen darstellbar sind. Salpetrige Säure reagiert auf das Diketohydrinden unter Bildung des Isonitrosodiketohydrindens, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C=NOH$, das mit Hydroxylamin sich zu dem Triisonitrosodiketohydrinden



verbindet. Die Einwirkung von Brom auf das Diketohydrinden führt zu einem Dibromdiketohydrinden, welches identisch ist mit dem von Zinke dargestellten und bereits erwähnten β-Dibromdiketohydrinden

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CBr_2.$$

Mit Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung erhielten Wislicenus und Reitzenstein das Triketohydrinden-β-hydrazon:[1]

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C=N.NHC_6H_5$, welches sich in Alkali und starker Salzsäure löst und ein rotgelbes Salz, $C_{15}H_9N_2O_2Na$, liefert.

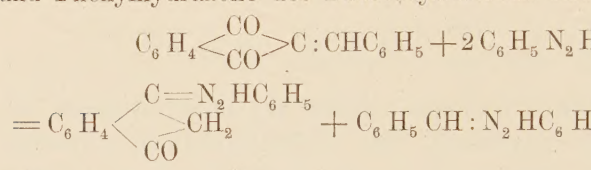
Benzaldehyd kondensiert sich mit Diketohydrinden ohne ein Kondensationsmittel beim Erwärmen unter Wasseraustritt zu Benzylidendiketohydrinden

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C=CHC_6H_5;$$

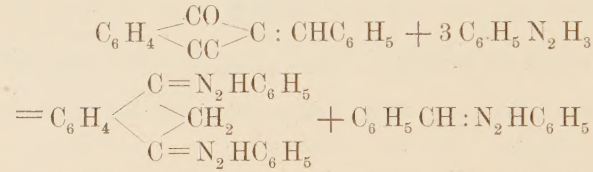
dieses wird durch verdünnte Alkalien in der Wärme wieder in seine Komponenten gespalten; auch zerfällt es

[1] Annal. 277, 363.

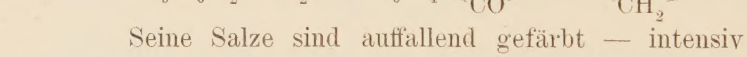
durch Phenylhydrazin[1], indem Benzaldehydphenylhydrazon und Phenylhydrazone des Diketohydrindens entstehen:



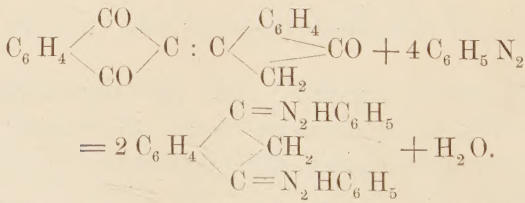
oder



Durch längeres Kochen des Diketohydrindens mit Wasser oder besser einer angesäuerten wässerigen Lösung der Natriumverbindung des Diketohydrindencarbonsäureesters wurde das Anhydrobisdiketohydrinden[2] erhalten, welches die Verff., wie folgt, formulieren:



Seine Salze sind auffallend gefärbt — intensiv rot bis violett. Es liefert ein Monoxim $C_{18}H_{11}O_3N$, das ein Acetylderivat giebt. Durch überschüssiges Phenylhydrazin wird es in 2 Moleküle des Doppelphenylhydrazons des Diketohydrindens verwandelt:



Durch wasserentziehende Mittel — Schwefelsäure — wird es weiter kondensiert zu einem Körper $C_{18}H_8O_2$, welcher sich nicht mehr in Alkali löst.

---

[1] Annal. 277, 364.

[2] Ber. 20, 594; Annal. 252, 76; 277, 367 etc.

Durch Erhitzen des oben erwähnten Natriumdiketohydrinden-β-carbonsäureesters mit der doppelten Menge Alkohol und der berechneten Quantität Jodmethyl im Rohr auf 120° erhält man den β-Methyldiketohydrindencarbonsäureester:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CNaCOOC_2H_5 + CH_3J$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(CH_3)COOC_2H_5 + NaJ.$$

β-Methyl-α-γ-diketohydrinden.

Analog dem Essigester reagiert nach Wislicenus und Kötzle[1] auch der Propionsäureester mit Phtalsäureester und Natrium unter Bildung der Natrium-Verbindung des β-Methyldiketohydrindens, wobei gleichzeitig Kohlensäureester entsteht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + Na_2$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}Na\\CH_3\end{matrix} + CO<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa + H_2.$$

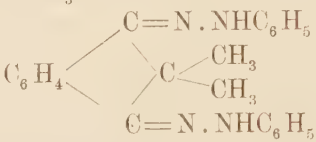
Die Natriumverbindung krystallisiert aus heissem Wasser in granatroten kleinen Prismen.

Die wässerige rote Lösung wird durch Säuren entfärbt, indem sich das Methyldiketohydrinden als farbloses, rasch erstarrendes Öl abscheidet: umkrystallisiert schmilzt es bei 84—85° und bildet ein Monhydrazon und ein Dioxim.

Durch Brom wird Methyldiketohydrinden in β-Brommethyldiketohydrinden $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CBrCH_3$ verwandelt.

[1] Annal. 252, 80.

Aus der obigen Natriumverbindung und Jodmethyl gewinnt man das Dimethyldiketohydrinden: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, welches ein Dihydrazon liefert:



In allerjüngster Zeit gelangte E. Schwerin[1] durch Einwirkung von Natriumalkoholat resp. Natrium auf Phtalsäureester und Ketone zu den Ketoderivaten des Diketohydrindens, also Triketonen von der allgemeinen Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHCOR$, worin R einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

So erhielt er mit Aceton das Acetyl-α-γ-diketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHCOCH_3$, mit Acetophenon das Benzoyldiketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHCOC_6H_5$; aus letzterem konnte er ein Trioxim und ein Trihydrazon darstellen.

Während bei dem von Wislicenus eingeschlagenen Verfahren das Natriumalkoholat dazu diente, Diketohydrindenderivate durch Kondensation aus 2 Komponenten zu erzeugen, benutzten S. Gabriel und A. Neumann dasselbe Agens, um Phtalidderivate in die isomeren Diketohydrindene umzulagern.

Die zahlreichen von Gabriel untersuchten, aus Phtalsäureanhydrid und Carbonsäuren dargestellten Kondensationsprodukte, wie die Phtalylessigsäure, waren ursprünglich, den damaligen Anschauungen entsprechend. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CX(X=CO_2H_5C_6H_5$ etc.) formuliert, also als

[1] Ber. 27, 105.

Derivate des später von Wislicenus entdeckten α-γ-Diketohydrindens betrachtet worden. Durch eine spätere Untersuchung[1] zeigte Gabriel aber, dass diese Körper analog den aus Phtalsäureanhydrid mit Phenolen erhältlichen, deren Konstitution Baeyer aufgeklärt hatte[2], als Derivate des Phtalids aufzufassen sind, d. h. die Konstitution $C_6H_4 \begin{matrix} C \quad CHX \\ \diagdown \quad \diagup O \\ CO \end{matrix}$ besitzen.

Die Umlagerung der Phtalidderivate wurde zunächst an der Phtalylessigsäure beobachtet; sie geht durch Einwirkung von Natriumalkoholat in das Dinatriumsalz der α-γ-Diketohydrinden-β-carbonsäure[3] über:

$$C_6H_4 \begin{matrix} C = CH.COOH \\ \diagdown \quad \diagup O \\ CO \end{matrix} + 2\,C_2H_5ONa$$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CNa\,COONa + 2\,C_2H_5OH.$$

welches durch Behandeln mit Säure in Kohlensäure und das Diketohydrinden zerfällt und durch Behandlung mit Jodmethyl das Dimethyldiketohydrinden neben CO_2 liefert.

Im Anschluss an die zuletzt erwähnten Beobachtungen hat Nathanson das Aethylidenphtalid und Benzalphtalid in die isomeren Diketoverbindungen[4] übergeführt.

Auf die von ihm erhaltenen Produkte näher einzugehen, darf ich mir versagen, da im ersten Abschnitt des experimentellen Teiles der vorliegenden Untersuchung die Darstellung und Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen aus der nächst höheren homologen Reihe ausführlich beschrieben werden soll.

[1] Ber. 17, 2521.
[2] Annal. 202, 36.
[3] Ber. 26, 952.
[4] Ber. 26, 2576.

Experimenteller Teil.

I.

Will man zu den Homologen des Phenyldiketohydrindens, des Umlagerungsproduktes von Benzalphtalid gelangen, so muss man versuchen, entweder das Phtalsäureanhydrid oder die Phenylessigsäure, aus denen durch Kondensation das Benzalphtalid hervorgeht, durch ihre Derivate zu ersetzen.

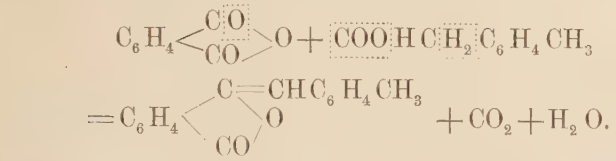
Auf Veranlassung des Herrn Prof. S. Gabriel habe ich es unternommen, das m-Xylalphtalid, welches durch Kondensation aus Phtalsäureanhydrid und m-Tolylessigsäure entsteht, in die isomere Diketohydrinden-Verbindung umzuwandeln, und deren Derivate näher zu untersuchen.

Ausgangsmaterial.

Was die Darstellung des m-Xylalphtalids anbetrifft, so verfuhr ich nach der Vorschrift von E. Heilmann[1], indem ich Phtalsäureanhydrid und m-Tolylessigsäure zu gleichen Gewichtsteilen mit $^1/_{50}$ Teil geschmolzenem Natriumacetat erhitzte. Die hierzu notwendige m-Tolylessigsäure habe ich ebenfalls nach der von Heilmann benutzten Methode[2] dargestellt.

[1] Ber. 23, 3157.
[2] Ber. 15, 1746; 18, 1282; 23, 3157.

Die Kondensation verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Zur weiteren Verarbeitung wurde das Xylalphtalid in dem Zustande verbraucht, wie ich es nach beendigter Kondensation durch einmalige Krystallisation aus Alkohol und Auswaschen mit Alkohol und Wasser erhielt.

β-Tolyl-α-γ-diketohydrinden.

Fügt man zu 23 g m-Xylalphtalid, die in erwärmtem Methylalkohol suspendiert sind, 3 g Natrium, in Methylalkohol gelöst, hinzu, so färbt sich die alkoholische Lösung tief rot, indem auch das vorher noch ungelöste Xylalphtalid allmählich in Lösung geht. Zur vollständigen Beendigung der Reaktion kocht man die Lösung noch eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Dampft man darauf den Alkohol ab, so hinterbleibt eine rote zähe Masse, welche aus wenig heissem Wasser in schönen roten Nadeln krystallisiert. Diese stellen offenbar, wie aus den später ausgeführten Reaktionen ersichtlich ist, das Natriumsalz des β-m-Tolyl-α-γ-diketohydrindens dar. Von einer Analyse des Salzes musste ich leider wegen der überaus grossen Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln Abstand nehmen. Für die Darstellung der weiter unten beschriebenen Verbindungen habe ich es nie isoliert, sondern sofort in der methyl- resp. äthylalkoholischen Lösung weiter verarbeitet.

Fügt man zu der wässerigen Lösung der Natriumverbindung eine Säure und erhitzt, so entfärbt sich

allmählich die vorher rote Flüssigkeit, und es fällt eine gelblich weisse Masse aus. Diese wird mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die alkoholische Lösung ist ebenso wie die der Natriumverbindung rot gefärbt; aus ihr krystallisieren nach dem Erkalten weisse glänzende Blätter, die in dickeren Schichten gelblich erscheinen und bei 134—135° schmelzen. Wie die Analysenzahlen zeigen, ist dieser Körper mit dem m-Xylalphtalid isomer:

0,1938 g Substanz gaben 0,5773 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.

	Berechnet für: $C_{16}H_{12}O_2$	Gefunden:
C	81,36	81,24 %
H	5,08	5,20 %
O	13,56	— %
	100,00	

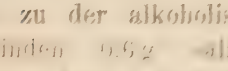
Der Körper giebt, wie aus dem später Folgenden ersichtlich, ein Hydrazon und ein Dioxim und zeigt die Eigenschaften, welche bei Anwesenheit der Atomgruppe —CO—CH—CO— zu erwarten waren.

Das Tolyldiketohydrinden ist in Wasser unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, indem es der Lösung eine gelbe bis rote Farbe erteilt.

Es verhält sich wie eine Säure, löst sich leicht in Alkalien mit roter Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden. — Seine saure Eigenschaft kann man daraus ableiten, dass das einzige Wasserstoffatom des fünfgliedrigen Ringes an einem Kohlenstoffatom steht, welches mit 3 negativen Atomgruppen, nämlich 2 Carbonylen und einer Tolylgruppe, verbunden ist.

Als Keton reagiert das Tolyldiketohydrinden mit Phenylhydrazin unter Bildung von:

Tolyldiketohydrindenmonohydrazon.



Fügt man zu der alkoholischen Lösung von 1,2 g Tolyldiketohydrinden 0,6 g salzsaures Phenylhydrazin hinzu und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so fallen gelbe Krystalle aus, indem die Lösung sich fast entfärbt. Die Krystallmasse wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Sie ist in Benzol und Toluol sehr leicht löslich. Aus absolutem Alkohol oder Eisessig erhält man das Hydrazon in langen gelben Nadeln, die bei 167—168° schmelzen.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit schmutzig grüner Farbe auf.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

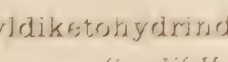
I. 0,2149 g Substanz gaben 0,6360 g CO_2 und 0,1086 g H_2O.

II. 0,1788 g Substanz gaben 13 ccm N bei 762 mm Barometerstand und 16° C.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{22}H_{18}N_2O$		I.	II.
C	80,98	80,71	%
H	5,52	5,61	
N	8,59		8,50
O	4,91		
	100,00.		

Als ein Diketoprodukt liefert das Tolyldiketohydrinden mit Hydroxylamin ein Dioxim:

Tolyldiketohydrindendioxim.



Zur Darstellung desselben werden 1,2 g Diketon mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Soda in

alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die rote Farbe der Lösung geht allmählich in eine gelbliche über, die auch bei längerem Kochen nicht verschwindet. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung weisse Krystalle ab. Diese werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus Toluol umkrystallisiert schmelzen sie bei 220° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Analyse:

0,1825 g Substanz gaben 17 ccm N bei 753 mm Druck und 21°.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N 10,52	10,50 %.

Die Verbindung ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, schwerer in Benzol. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und fällt auf Zusatz einer Säure wieder aus. — Versuche, durch Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl auf die alkalische Lösung einen Äther darzustellen, waren erfolglos.

Das Wasserstoffatom des fünfgliedrigen Ringes im Tolyldiketohydrinden kann auch leicht durch Halogene ersetzt werden. So wurde

Tolylbromdiketohydrinden,

$$C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}C\begin{<}C_6H_4CH_3\\Br\end{.}$$

erhalten, indem 2,3 g Diketon in ca. 20 ccm Chloroform gelöst und hierzu 1,6 g Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugefügt wurden. Die Mischung blieb bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit verschwand die Farbe des Broms, und es entwich Bromwasserstoffsäure; durch öfteres Umschütteln kann man die Reaktion bedeutend beschleunigen. Nach

Beendigung derselben lässt man das Chloroform an der Luft verdunsten; es bleibt eine gelbe krystallinische Masse zurück.

Aus Alkohol schiesst sie in tafelförmigen farblosen Krystallen an, die bei 88° schmelzen.

Analysen:

I. 0,1971 g Substanz gaben 0,4394 g CO_2 und 0,0638 g HO_2.

II. 0,2073 g Substanz gaben 0,1237 Ag Br.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2Br$:		Gefunden: I.	II.
C	60,95	60,80	— %
H	3,49	3,60	— %
Br	25,40	—	25,39 %
O	10,16	—	—
	100,00		

Man erhält diese Verbindung auch, wenn man das Diketon in Eisessig löst und mit der berechneten Menge Brom versetzt. Die rote Farbe verschwindet allmählich. Dampft man dann die Flüssigkeit ein, so hinterbleibt ein Öl, das nach mehrtägigem Stehen erstarrt und nach Umkrystallisieren aus Alkohol die oben beschriebene Bromverbindung liefert.

Das Bromatom sitzt zweiffellos der obigen Formel entsprechend im Fünfring; denn die Verbindung zeigt nicht mehr saure Eigenschaften; überdies lässt sich das Halogen leicht austauschen, was wohl nicht der Fall wäre, wenn es in einem der Benzolringe haftete.

Auf analogem Wege lässt sich das

Tolylchlordiketohydrinden,

$$C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}C\begin{<}C_6H_4CH_3\\Cl\end{.}$$

darstellen. 2,3 g Diketon werden in Chloroform gelöst; in die Lösung leitet man trocknes Chlorgas ein. Die rote

Farbe der Flüssigkeit verschwindet allmählich und es entweicht Salzsäure. Man unterbricht die Operation, wenn freies Chlor zu entweichen beginnt. Nach Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt eine weisse krystallinische Masse, die aus Alkohol umkrystallisiert, farblose rhomboedrische Tafeln vom Schmelzpunkt 92 –93° liefert.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1887 g Substanz gaben 0,4866 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.

II. 0,1957 g Substanz gaben 0,5072 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.

III. 0,1841 g Substanz gaben 0,0964 Ag Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2Cl$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	70,98	70,33	70,68	— %
H	4,07	4,25	4,11	— %
Cl	13,12	—	—	12,95 %
O	11,83	—	—	—
	100,00			

Auch erhält man dieselbe Verbindung durch Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung des Diketons. Nach dem Eindampfen der Lösung bleibt ein Öl zurück, das in 24 Stunden bei Winterkälte erstarrt und aus Alkohol umkrystallisiert den oben erwähnten Schmelzpunkt zeigt.

Wie bereits erwähnt, ist das Halogen sehr leicht austauschbar. Anilin wirkt auf die beiden Halogenderivate ein unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure und Bildung von

Toyldiketohydrindenanilid.

Wird das Tolylchlor- (oder -brom) diketohydrinden mit Anilin im Überschuss kurze Zeit zum Sieden erhitzt,

so geht es in Lösung. Nachdem das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben ist, erhält man eine rötlich braune Masse, die aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisiert und alsdann bei 171° schmilzt.

Analyse:

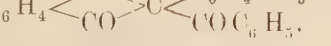
I. 0,1955 g Substanz gaben 0,5782 CO_2 und 0,0938 g H_2O.

II. 0,2067 g Substanz gaben 7,4 ccm N bei 773 mm Druck und 17° C.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_2N$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	80,73	80,66	— %
H	5,20	5,33	— %
N	4,28	—	4,23 %
O	9,79	—	—
	100,00.		

Ebenso leicht wie durch Halogene ist das Wasserstoffatom des Fünfringes gegen einen Benzoylrest austauschbar. Dieses zeigt der folgende Versuch.

Tolylbenzoyldiketohydrinden.



Erhitzt man das Tolyldiketohydrinden mit einem Überschuss von Benzoylchlorid in einem Kölbchen mit Luftkühlrohr über freier Flamme, so entsteht allmählich eine dunkelrote Lösung, gleichzeitig entweicht Salzsäuregas. Kocht man die Lösung mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids, so scheiden sich Öltropfen ab, die beim Erkalten zu einem roten Harz erstarren. Durch Umkrystallisieren desselben aus Alkohol oder Eisessig erhält man gelbrote Nadeln, die bei 112—113° schmelzen.

Die Analysen weisen auf einen Körper von der Formel $C_{23}H_{16}O_3$ hin:

I. 0,1954 g Substanz gaben 0,5772 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

II. 0,1866 g Substanz gaben 0,5540 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_3$:		Gefunden: I.	II.
C	81,18	80,56	80,07 %
H	4,70	4,79	4,86 %
O	14,12	—	—
	100,00.		

Im Anschluss an diese Beobachtung habe ich auf dem gleichen Wege Nathanson's[1] Phenyldiketohydrinden in

Phenylbenzoyldiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}.$$

verwandelt. Die Reaktion verläuft unter ähnlichen Erscheinungen. Nach dem Kochen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Natronlauge und Erkaltenlassen erhielt ich einen gelben Körper, der aus Benzol in kleinen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 168° anschoss.

Analyse:

0,2034 g Substanz gaben 0,6028 g CO_2 und 0,8000 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	80,98	80,83 %
H	4,30	4,37 %
O	14,72	—
	100,00.	

Dieser Körper ist in absolutem Alkohol wie auch Methylalkohol fast unlöslich; ebenso wenig löst er sich in Alkalien.

[1] Ber. 26, 2576.

Da die beiden letzten Körper Triketoverbindungen darstellen, so versuchte ich zur näheren Charakterisierung derselben die entsprechenden Trioxime zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg.

Das Phenylbenzoyldiketohydrinden ging zwar beim Erhitzen mit Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade in Lösung; nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Salzsäure erhielt ich jedoch einen gelblich weissen Körper, der sich nach der Krystallisation aus Alkohol als stickstofffrei und zwar als das Phenyldiketohydrinden vom Schmelzpunkt 145° erwies. Das Hydroxylamin hatte also die Benzoylgruppe abgespalten.

Als ich unter Vermeidung von Alkalien dieselbe Triketoverbindung lediglich mit freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung im Einschlussrohr 2 Stunden auf 100° erhitzte, dann die rote Lösung eindampfte und die zurückgebliebene Masse aus Methylalkohol umkrystallisierte, erhielt ich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 195—196°, die sich als das Dioxim des Phenyldiketohydrinden erwiesen.

Ähnliche Versuche mit dem Triketoprodukt des Tolyldiketohydrindens verliefen gleichfalls resultatlos.

Während Benzoylchlorid mit Tolyldiketohydrinden so leicht reagierte, blieb Acetylchlorid auch nach längerem Kochen auf dem Wasserbade ohne Einwirkung. — Erhitzt man Tolyldiketohydrinden mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde lang und kocht dann die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein gelbes harziges Produkt ab. Dieses wird zwar bei längerem Stehen in der Winterkälte fest; jedoch ist es mir nicht gelungen, es aus irgend einem der üblichen Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten. Es ist in allen sehr leicht löslich und fällt bei starker Konzentration stets als Öl aus, das erst nach längerem Stehen zu einer amorphen Masse erstarrt.

Während zur Darstellung der bisher beschriebenen Derivate das Diketon selbst zur Anwendung gebracht worden ist, habe ich die folgenden Körper unter Anwendung der Natriumverbindung erzielt. Sie setzt sich nämlich mit vielen halogenhaltigen Körpern leicht um: leider sind aber die so erhaltenen Produkte meist sehr schwer zur Krystallisation zu bringen.

Methyltolyldiketohydrinden.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ CH_3. \end{matrix}$$

Zur Darstellung desselben wurde die methylalkoholische Lösung des Natriumsalzes benutzt. 2,3 g Xylalphtalid wurden mit 0,3 g Na in Methylalkohol gelöst, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und mit Methyljodid im Überschusse versetzt und hierauf noch eine Stunde erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich gelblich weisse Krystalle ab. Diese werden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Methylalkohol oder absolutem Äthylalkohol umkrystallisiert. Man erhält farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 97°.

Analysen:

I. 0,2014 g Substanz gaben 0,5980 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.

II. 0,2005 g Substanz gaben 0,5977 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:		Gefunden: I.	II.
C	81,60	80,98	81,30 %
H	5,60	5,56	5,57 %
O	12,80	—	—
	100,00.		

Der Körper besitzt keine sauren Eigenschaften; er ist in Alkali unlöslich. Analog ist die Darstellungsweise des

Aethyltolyldiketohydrindens.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Die erhaltene äthylalkoholische Lösung wird eingedampft; es bleibt eine rote harzige Masse, mit Jodnatrium gemischt, zurück, welche man mit Wasser auswäscht. Der Körper ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr leicht, schwierig in Ligroin löslich, aus welchem es wieder ölig ausfällt. Zur Reinigung wurde der Körper in äusserst wenig siedendem Methylalkohol gelöst und die Lösung stark abgekühlt; es scheiden sich gelbliche Krystalle ab, die schnell abgesaugt und mit eiskaltem Methylalkohol ausgewaschen wurden, worauf sie fast farblos erschienen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 63 und 65 °.

Analyse:

0,1943 g Substanz gaben 0,5800 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.

Berechnet für: $C_{18}H_{16}O_2$		Gefunden:
C	81,82	81,41 %
H	6,06	6,18 %
O	12,12	— %
	100,00.	

Tolyldiketohydrindenessigsäureäthylester.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\CH_2COOC_2H_5.\end{matrix}$$

Die äthylalkolische Lösung des Natriumtolyldiketohydrindens wurde mit Monochloressigsäureäthylester nur zunächst auf dem Wasserbade, und als unter diesen Umständen keine Reaktion eingetreten war, im Einschlussrohr 2 Stunden auf 100 ° erhitzt. Die ursprünglich tief rote Farbe der Flüssigkeit war gelb geworden. Nach dem Eindampfen blieb eine ölige Masse zurück, die nach mehrtägigem Stehenlassen in der Winterkälte erstarrte.

Nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt ich wasserhelle quadratische Tafeln vom Schmelzpunkt 116—118 °.

Analyse:

0,1916 g Substanz gaben 0,5346 g CO_2 und 0,0968 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	74,53	74,35 %
H	5,59	5,49 %
O	19,88	—
	100,00.	

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumtolyldiketohydrinden in methylalkoholischer Lösung erhielt ich nach anderthalbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und Eindampfen eine ölige Masse, die ich trotz vielfacher Versuche nicht zur Krystallisation bringen konnte.

Einen bessern Erfolg hatte ich mit dem Natriumphenyldiketohydrinden und gelangte zu dem

Benzylphenyldiketohydrinden.

2,2 g Benzalphtalid wurden durch $1^1/_2$ stündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 0,3 g Natrium in die Natriumverbindung des Phenyldiketohydrindens verwandelt, dann mit 2 g Benzylchlorid versetzt, und die Mischung noch eine Stunde erhitzt. Die ursprüngliche rote Farbe verschwindet fast ganz, und es scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab, welche grösstenteils aus Chlornatrium besteht. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, die zurückbleibende krystallinische Masse mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält farblose Krystalle, die bei 105—106 ° schmelzen.

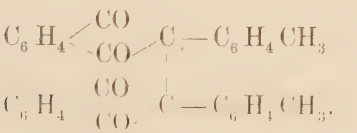
Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1892 g Substanz gaben 0,5844 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.

II. 0,1892 g Substanz gaben 0,5870 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_2$:		Gefunden: I.	II.
C	84,89	84,24	84,61 %
H	4,82	5,17	5,23 %
O	10,29	—	—
	100,00.		

Bistolyldiketohydrinden.



Zur Darstellung dieses Körpers leitet man durch die alkoholische Lösung des Tolyldiketohydrindens salpetrige Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,34 entwickelt. Die Lösung wird allmählich entfärbt, und es fällt ein weisser Niederschlag aus. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert bildet er kleine weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 203 und 205 ° liegt.

Analyse:

0,1874 g Substanz gaben 0,5625 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{22}O_4$:		Gefunden:
C	81,70	81,86 %
H	4,68	4,85 %
O	13,62	—
	100,00.	

Die salpetrige Säure wirkt also als Oxydationsmittel; der neue Körper ist nämlich nach folgender Gleichung entstanden:

$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHC_6H_4CH_3 + 2\,HNO_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C-C_6H_4CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C-C_6H_4CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

Noch bequemer erhält man den Körper, indem man Amylnitrit zu einer siedenden alkoholischen Lösung des Diketons hinzutropfen lässt, bis sie sich vollständig entfärbt hat.

II.

Über das Cyan-m-methylbenzylidenphtalid.

Das Xylalphtalid ist, wie wir gesehen haben, durch Kondensation von m-Tolylessigsaure und Phtalsäureanhydrid unter Austritt von Wasser und Kohlensäure entstanden. Ersetzt man die Tolylessigsäure durch das zugehörige Nitril, so verläuft die Reaction analog, und es bildet sich unter Austritt von Wasser ein Kondensationsprodukt, welches das Homologe zu dem von Gabriel dargestellten Cyanbenzylidenphtalid[1], nämlich das

Cyan-m-methylbenzylidenphtalid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\ |\\ CN.\end{matrix}$$

darstellt. Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man gleiche Gewichtsteile Metaxylylcyanid[2] und

[1] Ber. 18, 1264.

[2] Ber. 15, 1746; 18, 1282; 23, 3157.

Phtalsäureanhydrid mit ca. $^1/_{50}$ Teil geschmolzenem Natriumacetat über freier Flamme erhitzt; nach kurzer Zeit macht sich die Reaktion durch einen Wasserbeschlag an den obern Teilen des Kolbens bemerkbar. Damit das Wasser nicht durch Zurücktropfen in die hochsiedende Schmelze den Reaktionsverlauf stört, leitet man es durch ein den Pfropfen durchsetzendes Rohr ab. Nach zweistündigem vorsichtigen Erhitzen wird die gelbe Schmelze mit Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Lösung gekocht. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich citronengelbe, sternförmig gruppierte Nadeln ab, welche bei 144—145° schmelzen. Sie sind in Toluol leicht löslich.

Analyse:

0,2003 g Substanz gaben 0,5758 g CO_2 und 0,0811 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{11}O_2N$:	Gefunden:
C 78,16	78,40 %
H 4,22	4,50 %
N 5,36	—
O 12,26	—
100,00	

Die Entstehung dieses Körpers wird durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + CH_2CNC_6H_4CH_3$$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} C = C - C_6H_4CH_3 \\ CO \quad O \mid \\ \quad\quad CN \end{matrix} + H_2O.$$

Er löst sich beim Kochen in Alkali, wobei der Geruch nach dem ursprünglichen Nitril auftritt.

Der Versuch, die Cyangruppe zu verseifen, misslang; es war eine Einwirkung nach mehrstündigem Erhitzen im Einschlussrohr mit Eisessig und rauchender Salzsäure weder bei 100° noch bei 150—160° zu erkennen.

Auch der Versuch, an das Cyanmethylbenzyliden-

phtalid als ungesättigte Verbindung in Chloroformlösung. Brom zu addieren gelang weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auch beim Erhitzen auf 100° im Einschlussrohr.

Behufs Darstellung des Thiamids fügte ich zu 1 g der Verbindung, in 10 ccm Alkohol suspendiert, 10 ccm alkoholischen Ammoniak, welches mit Schwefelwasserstoff gesättigt war. Die Lösung wurde 2 Stunden auf 100° im Einschlussrohr erhitzt. Aus der Flüssigkeit hatten sich weisse Nadeln abgeschieden, die abfiltriert, aus Wasser umkrystallisiert, gegen 200° unter Aufschäumen Ammoniak abgaben und Phtalimid zurück liessen, also aus phtalaminsaurem Ammoniak bestanden. — Beim Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeit blieb ausser einigen Krystallen ein Öl zurück, das sich als das ursprüngliche Metaxylylcyanid erwies. Es war also nur das alkoholische Ammoniak, nicht der Schwefelwasserstoff, in Reaktion getreten. In der That wurde dasselbe Resultat erhalten, als man das Kondensationsprodukt lediglich mit alkoholischem Ammoniak erhitzte.

Dinitrocyanmethylbenzhlidenphtalid.

$$C_{17}H_9N(NO_2)_2O_2.$$

Werden 2 g des Cyanmethylbenzylydenphtalids allmählich in ca. 10 ccm rauchender Salpetersäure unter Kühlung eingetragen, so erhält man eine klare Lösung. Beim Eingiessen derselben in kaltes Wasser fällt ein gelblich weisser Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion sich aus wenig Benzol umkrystallisieren lässt und bei 187—188° schmilzt. Das Trocknen der Substanz bis zur Gewichtskonstanz bereitete Schwierigkeiten, da schon bei 100° und selbst bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum eine allmähliche Gelbfärbung eintrat. Der Körper ist sehr schwer in Alkohol und Ligroin, weniger schwer in Chloro-

form und Essigäther löslich. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2006 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 756 mm Druck und 20° C.

Berechnet für $C_{17}H_9O_6N_3$:	Gefunden:
N 11,97.	11,80 %.

Nachdem der oben erwähnte Versuch, die aus Tolylessigsäurenitril erhältliche Cyanverbindung in das Thiamid zu verwandeln, gescheitert war, habe ich geprüft, ob das Nitril selber sich in das

Thiamid des Metaxylylcyanids

$$CH_3C_6H_4CH_2C\begin{matrix}SH\\NH\end{matrix}$$

überführen lässt. Dies gelingt sehr leicht: man fügt zu einer Lösung von 5 g Metaxylylcyanid in 15 ccm alkoholischem Ammoniak 15 ccm absoluten Alkohol hinzu, leitet Schwefelwassarstoff bis zur Sättigung ein und erhitzt die Flüssigkeit 2 Stunden auf 100° im Einschlussrohr. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein Öl, das sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt anschiesst. Zur Analyse wurden die Krystalle im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Eine Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2190 Substanz gaben 0,3126 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{11}NS$:	Gefunden:
S 19,39.	19,61 %.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Winter-Semester $18^{93}/_{94}$ im Laboratorium des I. chemischen Instituts der Universität zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet Herrn Prof. Dr. S. Gabriel für die wertvollen Ratschläge und die unausgesetzte, im Einzeln mir zu teil gewordene Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen Ebenso bin ich dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Fischer, für das liebenswürdige Interesse, mit welchem er meine Untersuchungen verfolgte, zu vielem Dank verpflichtet.